

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17564

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30	NPU	8933-4J		
64/40	NPY	8933-4J		
C 0 8 K 5/15	KKJ	7167-4J		
5/42				
5/49	KKM	7167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数21(全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-148851

(22)出願日 平成3年(1991)6月20日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社
東京都中央区日本橋本町3丁目7番2号

(72)発明者 阪下 健

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 岸村 小太郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 下田 智明

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、重縮合直後に着色が少なく、かつ成形時の熱安定性、色相安定性などの滞留安定性に優れ、さらに耐水性、透明性にも優れたポリカーボネートを製造することができるポリカーボネートの製造方法を提供する。

【構成】 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、

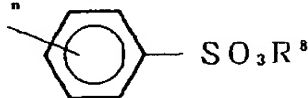
該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、

第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、

第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下*

(R⁷)_n



〔式中、R⁷ は炭素数1～6の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、R⁸ は水素または炭素数1～8の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、nは0～3の整数である。〕

【請求項3】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、

該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、

第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、

第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加するとともに、該重縮合で得られる〔A〕ポリカーボネートに、

〔B〕上記一般式〔III〕で表されるスルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して、0.05～10ppmの量で、

〔C〕エポキシ化合物を、ポリカーボネートに対して1～2000ppmの量で添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、

該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、

第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、

第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加するとともに、

該重縮合で得られる〔A〕ポリカーボネートに、

2

*に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、

該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、

第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、

第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加するとともに、該重縮合で得られる〔A〕ポリカーボネートに、

〔B〕下記一般式〔III〕で表されるスルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して、0.05～10ppmの量で添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【化1】

…〔III〕

※〔B〕上記一般式〔III〕で表されるスルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して、0.05～10ppmの量で、

〔C〕エポキシ化合物を、ポリカーボネートに対して1～2000ppmの量で

〔D〕リン化合物を、ポリカーボネートに対して10～1000ppmの量で添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】上記2段以上の重縮合工程が、

反応温度が80～240℃である第1段の重縮合工程と、

30 反応温度が140～300℃である第2段以降の重縮合工程とからなり、かつ

第1段の重縮合工程においては、(a) 含窒素塩基性化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、2.5×10⁻⁶～2.5×10⁻³モルの量で添加し、

第2段以降の重縮合工程においては、(a) 含窒素塩基性化合物を、第2段の重縮合工程から最終段の重縮合工程までの合計量で、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、2.5×10⁻⁶～2.5×10⁻³モルの量となるように添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】(a) 含窒素塩基性化合物が、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシドであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】(a) 含窒素塩基性化合物が、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドまたはテトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロオキシドであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

※50 【請求項8】(a) 含窒素塩基性化合物中、塩素含有量が

10ppm以下であり、かつナトリウム含有量が20ppb以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】重縮合に際して、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 8×10^{-7} モル以下の(b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項10】重縮合に際して、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 5×10^{-7} モル以下の(b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項11】重縮合に際して、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 5×10^{-8} ～ 3×10^{-7} モルの(b) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項12】芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 1×10^{-6} ～ 1×10^{-4} モルの(c) ホウ酸エステルを、重縮合の際に、および／または重縮合終了後得られるポリカーボネートに添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項13】[III] スルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して0.1～5ppmの量で添加することを特徴とする請求項2、3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項14】[III] スルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して0.2～2ppmの量で添加することを特徴とする請求項2、3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項15】[B] スルホン酸化合物が、上記一般式[III]において、 R^7 はメチル基であり、 R^8 は水素または炭素数1～6の脂肪族炭化水素基であり、 n は0または1であるスルホン酸化合物であることを特徴とする請求項2、3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項16】[B] スルホン酸化合物が、 p -トルエンスルホン酸ブチルまたは p -トルエンスルホン酸であることを特徴とする請求項2、3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項17】[C] エポキシ化合物を、ポリカーボネートに対して、1～1000ppmの量で用いることを特徴とする請求項3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項18】[C] エポキシ化合物が、脂環族エポキ

シ化合物であることを特徴とする請求項3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項19】[C] エポキシ化合物が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートであることを特徴とする請求項3または4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項20】[D] リン化合物が、芳香族亜リン酸エステル化合物であることを特徴とする請求項4に記載のポリカーボネートの製造方法。

10 【請求項21】[D] リン化合物が、トリス(2,4-ジ- t -ブチルフェニル)ホスファイトであることを特徴とする請求項4に記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明はポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、特に優れた色相、耐水性、透明性が要求される光学部品、自動車の透明部品などの用途に利用しうるポリカーボネートを製造することができるポリカーボネートの製造方法に関する。

20 【0002】

【発明の技術的背景】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、各種機械部品、光学用ディスク、自動車部品などの用途に広く用いられている。

【0003】このようなポリカーボネートは、従来、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換反応させる方法(熔融法)によって製造されている。

30 【0004】これらのうち、後者は、前者界面法と比較して安価にポリカーボネートを製造することができるといふ利点を有するとともに、ホスゲンなどの毒性物質を用いないので、環境衛生上好ましい。

【0005】ところで熔融法によるポリカーボネートの製造方法は、通常、触媒としてアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などを用いて行われている。しかしながらこのような触媒を多量に用いて行う方法では、重縮合中に反応生成物が着色しやすく、重縮合後に初期色調に劣るポリカーボネートが得られる傾向にある。また、得られるポリカーボネートは、成形時の滞留安定性が低下しやすく、成形物では耐水性が低下しやすくなる。

40 【0006】ところが、上記のような触媒を少量で用いると、重合活性が不十分になることがあり、他の触媒を併用することが提案されている。たとえば、特公昭47-14742号公報には、初期縮合反応にアルカリ金属化合物を用い、縮合反応の後段に第4級アンモニウム化合物を用いる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、重合活性が充分ではなく、アルカリ金属化

5

合物を多量に用いなければならなかった。

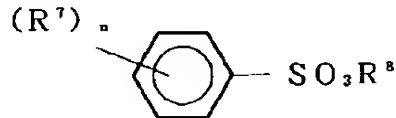
【0007】また本発明者らも、重縮合反応にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とともに窒素含有塩基性化合物を添加する方法を提案した(特開平2-124934号公報)。この方法においても、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の使用量は、さらに低減されることが望まれている。

【0008】このため、触媒としてのアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の使用量を低減しても、重縮合活性を充分保持したまま重縮合反応を行えるとともに、溶融時の滞留安定性に優れ、耐水性にも優れたポリカーボネートを製造することができるポリカーボネートの製造方法の出現が望まれている。

【0009】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、触媒としてのアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の使用量を低減しても、あるいは全く用いなくとも、重縮合活性を充分保持したまま重縮合反応を行えるとともに、重縮合直後に着色が少なく、かつ成形時の熱安定性、色相安定性などの滞留安定性に優れ、さらに耐水性、透明性にも優れたポリカーボネートを製造することができるポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

【0010】



【0014】〔式中、R⁷は炭素数1~6の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、R⁸は水素または炭素数1~8の炭化水素基(水素はハロゲンで置換されていてもよい)であり、nは0~3の整数である。〕本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、上記〔B〕スルホン酸化合物とともに、〔C〕エポキシ化合物を、ポリカーボネートに対して1~2000ppmの量でさらに、〔D〕リン化合物を、ポリカーボネートに対して10~1000ppmの量で添加することが好ましい。

【0015】本発明に係るポリカーボネートの製造方法によれば、重縮合直後の初期色調に優れ、着色が少ないとともに溶融成形時の滞留安定性に優れ、かつ耐水性も向上されたポリカーボネートが経済性良く得られる。 ※

6

*【発明の概要】本発明に係るポリカーボネートの製造方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a)含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させてポリカーボネートを製造するに際して、該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施し、第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a)含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、第2段以降の重縮合工程において、さらに(a)含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加することを特徴としている。

【0011】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、重縮合に際して、(b)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 8×10^{-7} モル以下の量で、好ましくは 5×10^{-7} モル以下の量で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-7}$ モルの量で用いることが好ましい。

【0012】また、本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、上記のようにして得られる〔A〕ポリカーボネートに、〔B〕下記一般式〔III〕で表されるスルホン酸化合物を、ポリカーボネートに対して、0.05~10ppmの量で添加することが好ましい。

【0013】

〔化2〕

…〔III〕

※【0016】このようなポリカーボネートは、特に優れた色相、耐水性、透明性が要求される光学部品、自動車の透明部品などの用途に好適に利用される。

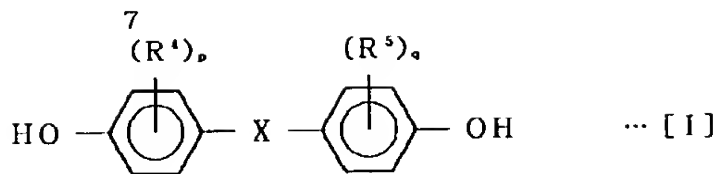
【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリカーボネートの製造方法について具体的に説明する。まず本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとについて説明する。

【0018】このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、下記式〔I〕で示される化合物を挙げることができる。

【0019】

〔化3〕

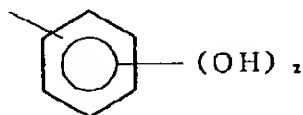


Xは、 $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ R^3 \end{array}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ であり、

【0020】 R^1 および R^2 は水素原子または1価の炭化水素基であり、 R^3 は2価の炭化水素基である。また R^4 、 R^5 は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよい。

p、qは0～4の整数を表す。

【0021】上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、以下に示す化合物を挙げることができる
ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、
ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス *
(R_6)。



【0024】式中、 R_6 は、それぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよい。nは0～4の整数である。

【0025】上記一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的に、レゾルシンおよび3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-ペンチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テトラブロムレゾルシンなどの置換レゾルシン、カテコール、ヒドロキノンおよび3-メチルヒドロキノン、3-エチルヒドロキノン、3-プロピルヒドロキノン、3-ブチルヒ

* (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類。

【0022】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物として、下記一般式 [I] で表される化合物を用いることもできる。

【0023】

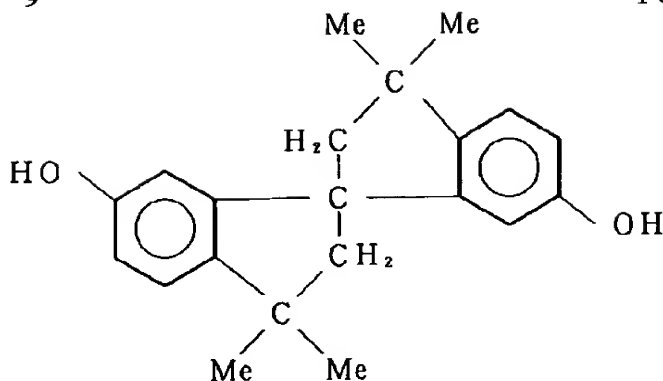
【化4】

※ヒドロキノン、3-メチルヒドロキノン、3-フェニルヒドロキノン、3-クミルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラ-1-メチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラフルオロヒドロキノン、2,3,5,6-テトラブロムヒドロキノンなどの置換ヒドロキノンを用いることができる。

【0026】また、本発明では芳香族ジヒドロキシ化合物として、下記一般式で表される2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビ-[III-インデン]-6,6'-ジオールを用いることもできる。

【0027】

【化5】



【0028】これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 α -クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどを挙げることができる。

【0029】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらの炭酸ジエステルは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0030】また上記のような炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量で、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。

【0031】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどの芳香族ジカルボン酸類、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルなどの脂肪族ジカルボン酸類、シクロアロパンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロアロパンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロペンタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロペンタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニルなどの脂肪族ジカルボン酸類を挙げることができる。

【0032】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルは、単独であるいは組み合わせて含有されていてもよい。上記のような炭酸ジエステルは、芳香* 50

* 族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常、1.0~1.30モル、好ましくは1.01~1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0033】また本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとともに、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とを用いることもできる。

【0034】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましい。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)- α -ナフタン-2,1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4'-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【0035】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましく用いられる。

【0036】多官能化合物が用いられる場合には、多官能化合物は芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常、0.03モル以下、好ましくは0.001~0.02モル、さらに好ましくは0.001~0.01モルの量で用いられる。

【0037】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、触媒として(a) 含窒素塩基性化合物を用いる。このような(a) 含窒素塩基性化合物としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性である含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物を挙げることができる。

【0038】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me₄NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド

11

(Et₄NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu₄NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド (C₆H₅-CH₂(Me)₃NOH) などのアルキル基、アリール基、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、R₂NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、RNH₂ (式中Rは上記と同じである) で示される一級アミン類、さらに2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu₄NBPh₄)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me₄NBPh₄) などの塩基性塩。

【0039】これら化合物は、単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。これらのうち、アルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく、さらにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、またはテトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0040】また、本発明で用いられる(a) 含窒素塩基性化合物では、塩素含有量が10ppm以下であり、ナトリウム含有量が20ppb以下であることが好ましい。具体的に、このようなナトリウム不純物の含有量が少ない含窒素塩基性化合物、特にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類は、電子用途に用いられる銘柄として市販されているものを用いることができる。

【0041】これらの(a) 含窒素塩基性化合物は、水溶液あるいはフェノール溶液として用いることができる。本発明では、このような(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、溶融重縮合させてポリカーボネートを製造する。この際、該溶融重縮合を2段以上の多段工程で実施する。

【0042】第1段の重縮合工程において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒の存在下に溶融重縮合させ、次いで、第2段以降の重縮合工程において、さらに(a) 含窒素塩基性化合物を少なくとも1回添加する。

【0043】具体的には、第1段の重縮合工程においては、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、好ましくは $2.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ モルの量で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times 10^{-3}$ モルの量で添加した(a) 含窒素塩基性化合物の存在下に芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合させ、他の重縮合工程においては、(a) 含窒素塩基性化合物を、第2段の重縮合工程から最終段の重縮合工程までの合計量で、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、好ま

12

しくは $2.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ モルの量、さらに好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times 10^{-3}$ モルの量となるように添加する。

【0044】このような2段以上の多段工程からなる芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、従来知られている重縮合反応と同様な条件下に実施することができる。具体的に、以下に示すような条件で行われる。

【0045】第1段の重縮合工程では、通常、80~240℃、好ましくは100~230℃、さらに好ましくは120~220℃の反応温度で、常圧下に、通常0.1~5時間、好ましくは0.2~4時間、さらに好ましくは0.25~3時間、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。

【0046】次いで、第2段以降の重縮合工程では、反応系を減圧にしながら反応温度を高めながら反応を行ない、通常、140~300℃、好ましくは160~290℃、さらに好ましくは180~280℃の反応温度で、200mmHg以下の圧力下に、最終的には240~320℃、0.05~5mmHgとなるように、通常0.1~5時間、好ましくは0.2~4時間、さらに好ましくは0.25~3時間反応を行なう。

【0047】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、バッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0048】本発明では、上記のように(a) 含窒素塩基性化合物からなる触媒が、重縮合反応の初期工程に1回と、該触媒の存在下に行われている重縮合反応の途中に少なくとも1回添加されている。触媒をこのようにして添加すると、多段で行われる重縮合工程の各段の工程では、充分な重縮合活性を保持しうるようになる。

【0049】したがって、本発明では、触媒使用総量が従来に比べて少量であっても、充分な重縮合活性下に反応が行われるとともに、経済効率も向上する。触媒としての(a) 含窒素塩基性化合物を上記のように重縮合系に添加して、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合させると、重縮合直後に着色が少なく、かつ溶融成形時の滞留安定性に優れるとともに、耐水性に優れたポリカーボネートを製造することができる。

【0050】本発明では、上記溶融重縮合に際して、(b) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を添加することができる。このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコールなどが好ましく挙げられる。

【0051】より具体的に、アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素

リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などを挙げることができる。

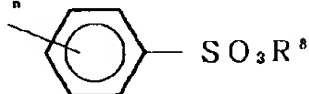
【0052】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的に、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどを挙げることができる。

【0053】これら化合物は単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。このような(b) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は、上記芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して 8×10^{-7} モル以下の量で、好ましくは 5×10^{-7} モル以下の量で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-7}$ モルの量で用いられる。

【0054】このような(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、240℃、好ましくは180℃、さらに好ましくは140℃以下の温度で実施されている重縮合反応に添加することが望ましい。このような条件にこれら(b) 金属化合物を添加すると、分子量が高く、かつ着色が少なく、耐水性に優れたポリカーボネートを得ることができるようになり好ましい。

【0055】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、(c) ホウ酸エステルを用いることが好ましい。このような(c) ホウ酸化合物は、上記溶融重縮合の際に触*

(R⁷)_n



【0064】式中、R⁷ は炭素数1～6の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、R⁸ は水素または炭素数1～8の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、nは0～3の整数、好ましくは0または1である。

【0065】このような[B]一般式[III]で表されるスルホン酸化合物としては、具体的に、たとえば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホ※50

* 媒として用いることもできるし、溶融重縮合後に得られる[A]ポリカーボネートに添加することもでき、また、両方に添加することもできる。本発明では、溶融重縮合の際に触媒として添加することが好ましい。

【0056】このような(c) ホウ酸化合物としては、ホウ酸およびホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、下記一般式で示されるホウ酸エステルを挙げることができる。

【0057】 $B(OR)_n(OH)_{3-n}$

10 式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0058】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0059】これらの化合物は、単独で、あるいは組み合わせ合わせて用いることができる。(c) ホウ酸またはホウ酸エステルが用いられるときは、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0060】本発明で、(c) ホウ酸化合物を触媒として、および/または溶融重縮合後に得られる[A]ポリカーボネートに添加することによって、最終的に耐熱安定性が向上され、特に成形時に分子量低下が抑制されたポリカーボネートが得られるようになる。

【0061】上記のようにして得られる反応生成物である[A]ポリカーボネートでは、通常、20℃塩化メチレン中で測定した極限粘度が、0.10～1.0dl/g、好ましくは0.30～0.65dl/gである。

【0062】上記のように本発明に係る製造方法は、溶融重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないので、環境衛生上好ましい。本発明では、上記のようにして得られる[A]ポリカーボネートに、[B]下記一般式[III]で表されるスルホン酸化合物を添加する。

【0063】

【化6】

... [III]

※ン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステルを挙げることができる。

【0066】さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、

15

ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物を用いてもよい。

【0067】これらの化合物は、単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。本発明では、[B]スルホン酸化合物として、上記一般式[III]において、R⁷はメチル基、R⁸は炭素数1~6の脂肪族炭化水素基、nは0~1の整数で表される化合物が好ましく用いられる。具体的には、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましく用いられる。

【0068】本発明では、上記のような[B]上記一般式[III]で表されるスルホン酸化合物を、上記[A]ポリカーボネートに対して、0.05~10ppm、好ましくは0.1~5ppm、特に好ましくは0.2~2ppmの量で添加する。

【0069】反応生成物である[A]ポリカーボネートに、特定の[B]スルホン酸化合物をこのような量で添加することにより、[A]ポリカーボネート中に残存するアルカリ性金属化合物が中和されあるいは弱められて、最終的にさらに耐熱特性を向上させ、特に成形時の分子量低下が抑制された向上されたポリカーボネートを得ることができるようになる。

【0070】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、上記[B]スルホン酸化合物とともに[C]エポキシ化合物を添加することが好ましい。このような

[C]エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラブプロモビスフェノールAグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレンジリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジバート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサ

16

ン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-ヒブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-ヒブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0071】これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましく用いられる。

【0072】本発明では、このような[C]エポキシ化合物を、上記[A]ポリカーボネートに対して、1~2000ppmの量で、好ましくは1~1000ppmの量で添加することが好ましい。

【0073】このように[C]エポキシ化合物を上記量で添加すると、[A]ポリカーボネート中に上記[B]スルホン酸化合物が過剰に残存しても、これが[C]エポキシ化合物と反応して中性化され、最終的に色相安定性に優れ、耐熱特性に優れるとともに、特に耐水性が向上されたポリカーボネートが得られるようになる。

【0074】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、[B]スルホン酸化合物とともに[D]リン化合物を添加してもよい。このような[D]リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルを用いることができる。

【0075】このようなリン酸エステルとしては、具体的に、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどを挙げることができる。

【0076】また、亜リン酸エステルとしては、下記一般式で表される化合物を挙げることができる。

$P(OR)_3$

(式中、Rは脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。これらは同一であっても異なってもよい。)このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジセブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどを挙げることができる。

【0077】さらに亜リン酸エステルとして、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジセブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイトなどを挙げることができる。

【0078】これらの化合物は、単独で、あるいは組み合わせる用いることができる。これらのうち、[D]リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジセブチルフェニル)ホスファイトが好ましく用いられる。

【0079】本発明では、上記のような[D]リン化合物を、[A]ポリカーボネートに対して、10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で添加する。本発明では、上記のような[B]スルホン酸化合物、

[C]エポキシ化合物および[D]リン化合物を、必要に応じて反応生成物である[A]ポリカーボネートに添加する方法は特に限定されない。たとえば、反応生成物である[A]ポリカーボネートが溶融状態にある間にこれらを添加してもよいし、一旦[A]ポリカーボネートをペレタイズした後再溶融して添加してもよい。前者においては、重縮合反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A]ポリカーボネートが溶融状態にある間に、これらを添加してポリカーボネートを形成した後、押出機を通してペレタイズしてもよいし、また、重縮合反応で得られた

[A]ポリカーボネートが反応器から押出機を通してペレタイズされる間に、これらの化合物を添加して、混練することによってポリカーボネートを得ることができる。

【0080】この際、これらの各化合物は同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、これらの各化合物を組み合わせて添加する場合、これらの添加順序は問わない。

【0081】本発明では、上記のようにして得られるポリカーボネートに、本発明の目的を損なわない範囲で、以下に示すような通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。このような添加剤は、上記[B]、[C]および[D]化合物と同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

【0082】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などを挙げることができる。

【0083】フェノール系安定剤としては、たとえば、 n -オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジセブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジセブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-セブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-セブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジセブチルフェノール等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0084】チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリルチオプロピオネート)などを挙げることができる。

【0085】これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジセブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3,5-ジセブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-(3,5-ジセブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2- n -ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピ

ベリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒ
ベリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなど
を挙げることができる。

【0086】これらは単独で用いても2種以上混合して
用いてもよい。これらの耐熱安定剤は、ポリカーボネ
ート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ま
しくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.
01~0.3重量部の量で用いられることが望ましい。

【0087】このような耐熱安定剤は、固体状で添加し
てもよく、液体状で添加してもよい。このような耐熱安
定剤は、[A]ポリカーボネートが最終重合器から冷却
されてベレタイズされる間の溶融状態にある間に添加す
ることが好ましく、このようにするとポリカーボネート
が受ける熱履歴回数が少ない。また、押出成形やベレ
タイズなど再び加熱処理をする際には、ポリカーボネ
ートは耐熱安定剤を含有しているの、熱分解を抑制する
ことができる。

【0088】また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外
線吸収剤でよく、特に限定されないが、たとえば、サリ
チル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収
剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリ
レート系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0089】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具
体的には、フェニルサリシレート、p-ヒポチルフェニルサ
リシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収
剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒド
ロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ
-4'-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'
-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ
-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メト
キシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒド
ロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テ
トラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒ
ドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒド
ロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-
メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられ
る。

【0090】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として
は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾト
リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジヒポチルフェ
ニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒ
ポチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリア
ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジヒポチルフェ
ニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ
-5'-ヒポチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'
-ヒドロキシ-3',5'-ジヒポチルフェニル)ベンゾト
リアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3",4",5",6"-テトラ
ヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベン
ゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テ
トラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イ

ル)フェノール]などを挙げることができる。

【0091】シアノアクリレート系紫外線吸収剤として
は、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリ
レート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート
などを挙げることができる。これらを単独で用いても、
2種以上混合して用いてもよい。

【0092】これらの紫外線吸収剤は、[A]ポリカー
ボネート100重量部に対して、通常0.001~5重
量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ま
しくは0.01~0.5重量部の量で用いることができ
る。

【0093】さらに、離型剤としては、一般的な離型剤
でよく、特に限定されない。たとえば、炭化水素系離型
剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワ
ックス類、フルオロカーボン類などを挙げることができ
る。

【0094】脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、
ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪
酸類などを挙げることができる。脂肪酸アミド系離型剤
としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステア
ロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸ア
ミド類などを挙げることができる。

【0095】アルコール系離型剤としては、ステアリ
ルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコ
ール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセ
ロール類などを挙げることができる。

【0096】脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチ
ルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステア
レートなどの脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多
価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル
などを挙げることができる。

【0097】シリコン系離型剤としては、シリコン
オイル類などを挙げることができる。これらは単独で用
いても、2種以上混合して用いてもよい。

【0098】これらの離型剤は、[A]ポリカーボネ
ート100重量部に対して、通常、0.001~5重
量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましく
は0.01~0.5重量部の量で用いることができる。

【0099】さらに、着色剤としては、顔料であっても
よく、染料であってもよい。着色剤には、無機系と有機
系の着色剤があるが、どちらを使用してもよく、また、
組み合わせて用いてもよい。

【0100】無機系着色剤として、具体的には、二酸化
チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミナホワイトなど
の水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、紺青
などのフェロシアン化物、ジクロロメート、モリブ
デンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸
塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの珪酸塩、
マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラッ
クなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属

粉着色剤などが挙げられる。

【0101】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リゾールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0102】これらの着色剤は、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。これらの着色剤は、[A]ポリカーボネート100重量部に対して、通常 1×10^{-6} 〜5重量部、好ましくは 1×10^{-5} 〜3重量部、さらに好ましくは 1×10^{-5} 〜1重量部の量で用いることができる。

【0103】また本発明では、上記のようにして得られたポリカーボネートに減圧処理を施すことが好ましい。このような減圧処理をするに際しては、処理装置は特に限定されないが、たとえば、減圧装置付反応器が用いられてもよく、減圧装置付押出機が用いられてもよい。

【0104】反応器が用いられる際は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器いずれでもよく、好ましくは横型槽型反応器が好ましく用いられる。減圧処理を上記のような反応器において行なう際は、圧力0.05〜750mmHg好ましくは0.05〜5mmHgの条件下で行なわれる。

【0105】このような減圧処理は、押出機を用いて行なう場合には、10秒〜15分間程度、また反応器を用いる場合には、5分〜3時間程度の時間で行なうことが好ましい。また減圧処理は、240〜350℃程度の温度で行なうことが好ましい。

【0106】また減圧処理が押出機においてなされる際は、ベント付の一軸押出機、二軸押出機いずれが用いられてもよく、押出機で減圧処理をしながらペレタイズすることもできる。

【0107】減圧処理が押出機においてなされる際は、減圧処理は、圧力1〜750mmHg好ましくは5〜700mmHgの条件下で行なわれる。このようにして反応生成物であるポリカーボネートに、必要に応じて[B]、[C]および[D]化合物を添加した後に、減圧処理を施すと、残留モノマーやオリゴマーを低減させたポリカーボネートを得ることができる。

【0108】このように減圧処理を施して得られるポリカーボネートでは、成形時に金型汚れを生じにくく、着色などが少ない成形品質に優れた成形品が得られる。上述したように本発明で得られるポリカーボネートは、重縮合直後に着色が少なく、かつ熔融成形時の滞留安定性に優れており、成形時に熱分解が起こりにくく、分子量が低下しにくくとともに、色相安定性にも優れている。さらに、耐水性に優れており、透明性も低下しにく

い。

【0109】このようなポリカーボネートは、長期間に亘って色相安定性に優れ、透明性に優れた成形体を形成しうるので、特にシートやレンズ、コンパクトディスクなどの光学用途や、屋外で使用される自動車などの透明部品用途さらに各種機器のハウジングなどに広く好ましく利用することができる。

【0110】

【発明の効果】本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、(a)含窒素塩基性化合物からなる触媒を、重縮合反応の初期工程に1回と、該触媒の存在下に行われている重縮合反応の途中に少なくとも1回添加して、熔融重縮合反応を実施している。

【0111】このように触媒を供給する方法では、触媒の供給総量が少量であっても各段の重縮合反応を高い重合活性に保持できるとともに、経済効率も向上される。本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、重縮合直後に着色が少なく、かつ成形時の熱安定性、色相安定性などの滞留安定性に優れ、さらに耐水性、透明性にも優れたポリカーボネートを得ることができる。

【0112】さらに得られるポリカーボネートに、特定のスルホン酸化合物を添加しており、耐熱安定性が向上されたポリカーボネートが得られる。また、好ましくはエポキシ化合物、リン化合物を添加して、より一層耐水性、色相安定性が向上されたポリカーボネートを得ることができる。

【0113】本発明で得られるポリカーボネートは、長期間に亘って色相安定性に優れるとともに、耐水性に優れ、透明性に優れた成形体を形成しうる。以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0114】

【実施例】本明細書において、ポリカーボネートの極限粘度〔IV〕、MFR、色相〔YI〕、光線透過率、ヘイズ、滞留安定性、耐水性は、以下のようにして測定される。

【0115】〔極限粘度〔IV〕〕塩化メチレン中、20℃でウペロー粘度計を用いて測定した。

〔色相〕3mm厚の射出成形板をシリンダー温度290℃、射出圧力1000Kg/cm²、1サイクル45秒、金型温度100℃で成形し、X、Y、Z値を日本電色工業(株)製のColorand Color Defference Meter ND-1001DPを用いて透過法で測定し、黄色度〔YI〕を測定した。

【0116】

$YI = 100 (1.277X - 1.060Z) / Y$

〔光線透過率〕ASTM D 1003の方法に従い、色相測定用の射出成形板を用いて測定した。

【0117】〔MFR〕JIS K-7210の方法に準拠し、温度300℃、荷重1.2Kgで測定した。

23

【0118】〔滞留安定性〕（溶融安定性試験）
320℃の温度で15分間射出成形機のシリンダー内に樹脂を滞留させた後、その温度で射出成形を行い、得られた成形板のMFR、色相（YI）を測定した。

【0119】〔耐水性〕色相測定用の射出成形板をオートクレーブ中の水に浸漬し、125℃のオープン中に5日間保持する。この試験片を用いてヘイズを測定した。

【0120】〔ヘイズ〕日本電色工業（株）製のNDH-200を用い、色相測定用の射出成形板のヘイズを測定した。

【0121】

【実施例1】ビスフェノールA（日本ジーイープラスチックス（株）製）0.44キログラムと、ジフェニルカーボネート（エニィ社製）0.46キログラムとを、250リットル槽型攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に、140℃で溶融した。

【0122】これに、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを44ミリモル（ 1×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）および水酸化ナトリウムを0.088ミリモル（ 2×10^{-7} モル/モルービスフェノールA）添加し、140℃で30分間攪拌して、第1段の重縮合目の反応を行った。

【0123】次に、温度を210℃まで昇温した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを66ミリモル（ 1.5×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）添加して、徐々に200mmHgまで減圧して30分間攪拌して、第2段目の反応を行った。

【0124】次に、温度を240℃まで昇温し、徐々に15mmHgまで減圧して1時間攪拌して、第3段目の反応を行った。得られた反応物をギヤポンプで昇圧し、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270℃、2mmHgにコントロールした。

【0125】次に、蒸発機下部よりギヤポンプにて290℃、0.2mmHgにコントロールされた二軸横型攪拌重合槽（L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル）に、40kg/時間で送り込み、滞留時間30分にて重合させた。

【0126】得られたポリマーを、溶融状態のままで、ギヤポンプにて二軸押出機（L/D=17.5、バレル温度285℃）に送入し、樹脂に対して、p-トルエンスルホン酸ブチル0.7ppm、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（マーク2112：アデカアーガス社製）300ppm、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（セロキサイド2021P：ダイセル化学社製）300ppmを添加して混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してペレットとした。

【0127】なお、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは、電子用途グレードとして市販されている20%

24

水溶液を使用した。水溶液中のNa含有量は、9ppb、Cl含有量は3ppmであった。

【0128】結果を表1に示す。

【0129】

【実施例2】実施例1において、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトを使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0130】結果を表1に示す。

10 【0131】

【実施例3】実施例2において、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0132】結果を表1に示す。

【0133】

【実施例4】実施例1において、第2段目の反応に使用するテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの量を44ミリモル（ 1×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）とし、かつ水酸化ナトリウムの量を0.176モル（ 4×10^{-7} モル/モルービスフェノールA）とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0134】

【実施例5】実施例3において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの使用量を、第1段の重縮合目の反応、第2段目の反応ともに、各88ミリモル（ 2×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）とし、水酸化ナトリウムの量を使用せず、p-トルエンスルホン酸ブチルも添加しない以外は、実施例3と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0135】結果を表1に示す。

【0136】

【実施例6】実施例1において、重合時にホウ酸を11ミリモル（ 2.5×10^{-5} モル/モルービスフェノールA）添加し、p-トルエンスルホン酸ブチルを使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0137】結果を表1に示す。

40 【0138】

【実施例7】実施例3において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応では22ミリモル（ 0.5×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）使用し、第2段目の反応では、44ミリモル（ 1×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）使用し、さらに第3段目の反応にも44ミリモル（ 1×10^{-4} モル/モルービスフェノールA）使用した以外は、実施例3と同様にしてポリカーボネートからなるペレットを得た。

【0139】結果を表1に示す。

50 【0140】

25

【参考例1】実施例1において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応にのみ110ミリモル (2.5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、第2段目の反応および第3段目の反応では使用せず、水酸化ナトリウムを0.176ミリモル (4×10^{-7} モル/モル-ビスフェノールA) 使用した以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0141】結果を表1に示す。

【0142】

【参考例2】実施例2において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応にのみ110ミリモル (2.5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、第2段目の反応および第3段目の反応では使用せず、水酸化ナトリウムを0.176ミリモル (4×10^{-7} モル/モル-ビスフェノールA) 使用した以外は、実施例2と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0143】結果を表1に示す。

【0144】

【参考例3】実施例3において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応にのみ110ミリモル (2.5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、第2段目の反応および第3段目の反応では使用せず、水酸化ナトリウムを0.176ミリモル (4×10^{-7} モル/モル-ビスフェノールA) 使用した以外は、実施例3と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0145】結果を表1に示す。

【0146】

【参考例4】実施例3において、テトラメチルアンモニ

26

ウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応にのみ110ミリモル (2.5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、第2段目の反応および第3段目の反応では使用しない以外は、実施例3と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0147】結果を表1に示す。

【0148】

【参考例5】実施例5において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応にのみ220ミリモル (5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、第2段目の反応および第3段目の反応では使用しない以外は、実施例5と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0149】結果を表1に示す。

【0150】

【参考例6】実施例3において、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、第1段の重縮合目の反応および第3段目の反応では使用せず、第2段目の反応にのみ110ミリモル (2.5×10^{-4} モル/モル-ビスフェノールA) 使用し、水酸化ナトリウムを0.88ミリモル (20×10^{-7} モル/モル-ビスフェノールA) 使用した以外は、実施例3と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0151】結果を表1に示す。

【0152】

【参考例7】参考例6において、p-トルエンスルホン酸ブチルを7ppm 添加した以外は、比較例6と同様にしてポリカーボネートからなるベレットを得た。

【0153】結果を表1に示す。

【0154】

【表1】

10.

20

30

27

28

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
<触媒> Me ₂ NOH (10 ⁻⁴ モル/EPA) 第一段目 第二段目 第三段目 NaOH (10 ⁻⁷ モル/EPA) ホウ酸 (10 ⁻⁸ モル/EPA)	1 1.5 2 -	1 1.5 2 -	1 1.5 2 -	1 1 4 -	2 2 - -	1 1.5 2 2.5	0.5 1 1 2 -
<添加剤> p-トリフェニルホルホン酸エチル (ppm) 3,4-ビス(4-メチルフェニル)-3',4'- ビス(4-メチルフェニル)ジメチル (ppm) トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)メチル (ppm)	0.7 300 300	0.7 300 -	0.7 - -	0.7 300 300	- - -	- 300 300	0.7 - -
<初期物性> IV (dl/g) YI 光線透過率 (%) ヘイズ MFR (g/10分)	0.49 1.20 91.2 0.2 10.4	0.49 1.22 91.2 0.2 10.4	0.49 1.22 91.2 0.2 10.4	0.50 1.25 91.0 0.2 9.2	0.36 1.18 91.4 0.2 46.1	0.48 1.20 91.1 0.2 11.6	0.50 1.21 91.2 0.2 9.2
<残留安定性> YI MFR (g/10分) MFR上昇率 (%)	1.28 10.4 0	1.30 10.4 0	1.29 10.5 1	1.36 9.4 2	1.22 46.6 1	1.27 11.6 0	1.32 9.4 2
<耐水性> ヘイズ	0.4	0.3	0.3	0.8	0.2	0.4	0.6

【0155】

40【表2】

第1表(続き)

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7
<触媒> Me ₂ NOH (10 ⁻¹ g/g/BPA) NaOH (10 ⁻¹ g/g/BPA) ホウ酸 (10 ⁻³ g/g/BPA)	2.5 — 4 —	2.5 — 4 —	2.5 — 4 —	2.5 — 2 —	5 — — —	2.5 — 20 —	2.5 — 20 —
<添加剤> p-トルエンソルホン酸ナトリウム (p p m) 3,4-ビス(ジメチルアミノ)フェニル-3',4'- エチレンジオキシベンゼン (p p m) トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)スズ (p p m)	0.7 300 300	0.7 300 —	0.7 — —	0.7 — —	— — —	0.7 — —	7 — —
<初期物性> IV (dl/g) YI 光線透過率(%) ヘイズ MFR (g/10分)	0.49 1.40 80.9 0.2 10.4	0.49 1.41 80.9 0.2 10.3	0.49 1.41 80.9 0.2 10.4	0.44 1.32 81.2 0.2 18.1	0.30 成形不可 — — —	0.43 1.58 80.8 0.4 10.4	0.49 1.92 80.7 0.4 10.5
<熱安定性> YI MFR (g/10分) MFR上昇率(%)	1.41 10.6 2	1.52 10.5 2	1.51 10.6 2	1.44 18.5 2	— — —	2.23 14.5 36	2.36 12.3 17
<耐水性> ヘイズ	0.8	0.5	0.6	0.8	—	9.4 (わずかに濁り)	82.7 (白濁)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C08L 69/00

識別記号

KKL

片内整理番号

8416-4J

FI

技術表示箇所

DERWENT-ACC-NO: 1993-071176

DERWENT-WEEK: 199937

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of polycarbonate(s) for optical and transparent car pts. - comprises melt polycondensation of aromatic di:hydroxy cpd. and carbonic acid di:ester with N-contg. basic catalyst, etc.

PRIORITY-DATA: 1991JP-0148851 (June 20, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05017564 A	January 26, 1993		016	C08G064/30
JP 2911067 B2	June 23, 1999		016	C08G064/30

INT-CL (IPC): C08G 64/30; C08G 64/40; C08K 5/15; C08K 5/42; C08K 5/49; C08L 69/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05017564A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. of a polycarbonate by melt polycondensation of an aromatic dihydroxy cpd., and a carbonic acid diester in the presence of catalyst consisting of a N-contg. basic cpd., comprises carrying out melt polycondensation in at least two steps of a step melt-polycondensing an aromatic dihydroxy cpd., and a carbonic acid diester in the presence of catalyst consisting of a N-contg. basic cpd. and a step or steps melt-polycondensing the reaction mixt. by adding the N-contg. basic cpd. at least once.

The reaction temps. in the first step is pref. 80-240 deg.C and in the latter step(s) 140-300 deg.C.

USE/ADVANTAGE - The polycarbonate obtd. by the method has less colouration and excellent retention stability such as thermal and hue stability, when moulded. The polycarbonate mouldings have heat resistance and transparency and are useful for optical pts. and transparent car pts. The catalyst-feeding method keeps high polycondensation reaction activity in every step in a smaller catalytic amt. and also improves economic efficiency of the mfr.

In an example, 44mmol tetramethylammonium hydroxide and 0.088mmol NaOH were added to a melt mixt. of 0.44kmol bisphenol A and 0.46kmol diphenyl carbonate at 140 deg.C and the mixt. was stirred for 30 mins. at 140 deg.C 66mmol tetramethylammonium hydroxide was added to the reaction mixt. heated to 210 deg.C and the mixt. was stirred to 30 mins. at 210 deg.C and 200mmHg and for 1 hr. at 240 deg.C and 15mmHg, reacted at 270 deg.C and 2mmHg, polymerised for 30 mins. at 290 deg.C and 0.2mmHg and added with 0.7ppm butyl p-toluenesulphonate, 300ppm tris-(2,4-di-t-butylphenyl) phosphite and 300ppm 3,4-epoxycyclo-hexylmeth-yl -3',4'-epoxycyclohexylcarboxylate and the mixt. was kneaded and pelletised to give a pellet with an intrinsic viscosity of 0.94 dl/g and a MFR by JIS K-7210 of 10.4 g/10 min. An injection-moulded test specimen has a light transmittance by ASTM D-1003 of 91.2%